



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61028370 A**(43) Date of publication of application: **08.02.86**(51) Int. Cl **A23L 1/327**(21) Application number: **59148789**(22) Date of filing: **17.07.84**(71) Applicant: **LION CORP**(72) Inventor:
EGAWA MAKOTO
ONZUKA HIROSHI
OBA KENKICHI**(54) FISH PROTEIN HYDROLYZATE AND
PRODUCTION THEREOF****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a hydrolyzate having a good amino acid score and little bitterness and fishy smell, etc., soluble even under acidic conditions, and suitable for food protein materials, by reacting a fish protein with alkaline protease, and hydrolyzing the fish protein under specific controlled hydrolysis degree conditions.

CONSTITUTION: A fish protein as an aqueous dispersion is reacted with alkaline protease under alkaline conditions, preferably 7.5W9.0pH, and hydrolyzed under 15W25% hydrolysis degree conditions to give the aimed hydrolyzate, containing $\leq 15\text{wt}\%$ peptide having $\approx 5,000$ molecular weight and $\leq 40\text{wt}\%$ peptide having ≤ 500 molecular weight, and having $\leq 10\text{wt}\%$ free amino acid and ≈ 70 amino acid score.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-28370

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月8日

A 23 L 1/327

7110-4B

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 魚類蛋白加水分解物及びその製造方法

⑯ 特 願 昭59-148789

⑰ 出 願 昭59(1984)7月17日

⑱ 発 明 者	江 川	真	小田原市中村原240-16
⑱ 発 明 者	恩 塚	博	千葉市大宮台2-10-17
⑱ 発 明 者	大 嶋	健 吉	船橋市高根台6-34-16
⑲ 出 願 人	ライオン株式会社		東京都墨田区本所1丁目3番7号
⑳ 代 理 人	弁理士 池浦 敏明		

明 細 書

1. 発明の名称

魚類蛋白加水分解物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 魚類蛋白の水溶性加水分解物であって、分子量5000以上のペプチド含量が15重量%以下、分子量500以下のペプチド含量が40重量%以下、遊離アミノ酸量が10重量%以下及びアミノ酸スコアが70以上であることを特徴とする魚類蛋白加水分解物。

(2) 水性媒体に分散させた魚類蛋白に、アルカリ性条件下、アルカリ性プロテアーゼを作用させ、加水分解度15~25%の条件で加水分解を行い、分子量5000以上のペプチド含量が15重量%以下、分子量500以下のペプチド含量が40重量%以下、遊離アミノ酸量が10重量%以下及びアミノ酸スコアが70以上の水溶性加水分解物を生成させることを特徴とする魚類蛋白加水分解物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、魚類蛋白から、蛋白質含有量が高くアミノ酸バランスが良好で、しかも魚臭が少なく、かつ苦味、旨味等の不快味の少ない食品用蛋白質素材、特に酸性でも可溶な栄養価の高い蛋白質素材として酸性飲料等種々の飲料に利用できる魚類蛋白加水分解物及びその製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

一般に、蛋白質を加水分解する方法としては、酸加水分解、アルカリ加水分解及び酵素加水分解の3つに大別できる。しかし、前2者においては、加水分解条件のコントロールが難しく、得られる加水分解物は分子量が比較的大きいため酸性領域で沈殿を生じる、あるいは逆にアミノ酸にまで分解が進行するため旨味が強い、また苛酷な反応条件のため、臭気や色調が劣るという欠点を有しており、食品用の蛋白質素材としては好ましくない。

一方、蛋白質を酵素で加水分解する方法については、大豆、カゼイン、卵白等の蛋白質源を種々のプロテアーゼで加水分解し、飲料、調味料、治療食等の素材を得る例が数多くみられる。また、魚

類蛋白を蛋白源とした場合にも、同様の試みがなされ、その代表的なものとして、東海区水産研で行なわれた魚類からの液化蛋白の製造がある。この場合、加水分解の程度が低いと、加水分解物の回収率は低下し、酸性領域で沈殿を生じる原因となる分子量の比較的大きなペプチドが生成しやすく、更には必須アミノ酸の1つであるトリプトファンが不溶性区分中に残り、水溶性区分である加水分解物中の栄養価の指標であるアミノ酸スコアが低下するという欠点がある(「東海水研報」43 87~90, (1965))。一方、加水分解の程度が高い場合には、回収率は増加し、トリプトファンも増加して栄養価は向上するが、互に苦味に関連する分子量の小さなペプチドの生成量がふえ、更にアミノ酸の生成量も増加し、苦味、旨味等の不快味が強くなるという欠点を有している(「東海水研報」73, 103~112(1973))。

以上のように、従来の魚類蛋白を酵素で加水分解する方法では、得られる加水分解物のアミノ酸スコアが低いあるいは苦味、旨味等の不快味が強

いといういずれも食品用の蛋白素材としては好ましくない欠点を有している。

【目 的】

そこで、本発明者は、魚類蛋白から広く食品用の蛋白素材として使用できる加水分解物を得るため鋭意研究を重ねた結果、魚類蛋白を蛋白源とし、これにアルカリ性プロテアーゼを作用させ、加水分解の程度を加水分解度15%以上25%以下の範囲にコントロールして加水分解することにより、

- (1) 分子量5000以上のペプチド含量が15重量%以下、
- (2) 分子量500以下のペプチド含量が40重量%以下、
- (3) 遊離アミノ酸量が10重量%以下、
- (4) アミノ酸スコア(第1制限アミノ酸はトリプトファン)が70以上のアミノ酸スコアが良好で、苦味、旨味等の不快味の少ない、しかも魚臭の少ない新規な加水分解物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【構 成】

即ち、本発明によれば、第1の発明として、魚類蛋白の水溶性加水分解物であって、分子量5000以上のペプチド含量が15重量%以下、分子量500以下のペプチド含量が40重量%以下、遊離アミノ酸量が10重量%以下及びアミノ酸スコアが70以上であることを特徴とする魚類蛋白加水分解物が提供され、第2の発明として、前記魚類蛋白加水分解物を得るために、水性媒体に分散させた魚類蛋白に、アルカリ性条件下、アルカリ性プロテアーゼを作用させ、加水分解度15~25%の条件で加水分解を行う方法が提供される。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明に用いる魚類蛋白源としては、魚類蛋白を含むものであればなんでもよい。例えば、一般に、フィッシュミールとして知られている魚粉が蛋白源として用いられる。この場合フィッシュミール中に脂質を含むことが多いため、予め有機溶剤、例えばヘキサンやエタノール等で脱脂しておくことが良品質の加水分解物を得るためには望

ましい。また、フィッシュミール以外の蛋白源としては、全魚体から骨、うろこ、内臓などを除いた魚肉部分や、かまぼこの原料に使用されるすり身、FPC(魚肉蛋白濃縮物)、マリンビーフ等も使用できる。更には、フィッシュミールの製造工程で得られる中間品である生魚を細断、蒸煮、圧搾した後のプレスケーキも蛋白源として用いることができる。なお、蛋白源となる魚類に関しては、特に魚種には制約されず、イワシ、タラ、サバ、アジ等なんでも良い。

本発明の方法を実施するには、これらの蛋白源を蛋白質濃度として2~20重量%、好ましくは4~16重量%になるように水性媒(通常は水)に分散させる。この分散液の蛋白質濃度が2重量%未満であると、濃縮、乾燥にかかる費用が著しく増大し、経済性は乏しくなる。一方、20重量%以上であると、攪拌が困難となって、酵素分解がすみやかに行なわれにくくなり、均一な加水分解物が得られず、本発明の魚類蛋白加水分解物の特徴が出てこ

次いで、このようにして得られる魚類蛋白分散液は、アルカリ性プロテアーゼの作用により加水分解される。酵素加水分解に先立ち、魚類蛋白分散液のpHをアルカリ性、好ましくは酵素の至適pHであるpH7.5～9.0に調整する。pHが7.5以下ではアルカリ性プロテアーゼの活性が十分に発揮できず、酵素分解は進行しにくくなり、加水分解物の回収率は著しく低下する。また、pHが9.0以上では得られる加水分解物の魚臭が強くなり品質に悪影響を及ぼす。

本発明において、魚類蛋白の加水分解に用いるアルカリ性プロテアーゼとしては、一般に、微生物起源のものが用いられ、例えば、バチルス属やストレプトマイセス属等の微生物の生産するアルカリ性プロテアーゼであれば任意のものが用いられ、種々の市販品、例えば、アルカラーゼ(ノボ)、アクチナーゼ(科研製薬)、プロレザ(天野製薬)等が特に好ましい。また、微生物起源以外のアルカリプロテアーゼも使用可能である。酸性プロテアーゼや中性プロテアーゼでは、加水分解

物の回収率が低下したり、遊離アミノ酸が生成しやすく旨味が増して好ましくない。プロテアーゼの使用量は対蛋白質当り0.05～10重量%が好ましいが、その力価によってはこの限りではなく、さらに広範囲の量で使用される。

加水分解時の反応温度はプロテアーゼの至適温度である30～70℃が好ましい。30℃以下ではプロテアーゼによる加水分解が進行しにくくなり、70℃以上では得られる加水分解物の魚臭が強くなり、品質に悪影響を及ぼす。魚類蛋白にアルカリ性プロテアーゼを作用させて、加水分解を開始すると、pHは低下するため反応中たえず酵素の至適pHであるpH7.5～9.0に保つようにする。

本発明において、魚類蛋白にアルカリ性プロテアーゼを作用させて行う加水分解度は、15～25%の範囲になるようにコントロールする。ここで、加水分解度(DH)とは、開裂したペプチド結合数を全ペプチド結合数で除した百分率で表示される加水分解の程度を表わす数値であり、詳細は、「J. Agric. Food Chem.」vol.24, No.6, 1976の1090頁～

～1093頁に説明されている。

以下、本明細書では加水分解度はDHと略記するが、DHが15%未満では、加水分解物の回収率は低く、またトリプトファンが不溶性区分中に残り、水溶性区分である加水分解物中のアミノ酸スコアが低下し、栄養価を低める。一方、DHが25%を超えると、分子量500以下の比較的苦味の強いジ又はトリペプチドが増加したり、遊離アミノ酸が増加し、旨味が強くなるため、品質上好ましくない。

次に加水分解時の反応時間は、基本的にはDHが15%以上25%以下になる任意の時間であるが、通常2～48時間、好ましくは3～24時間で反応を終了するのが望ましい。反応時間が2時間未満では、加水分解物の回収率が低くアミノ酸スコアも低下する。一方、48時間以上では加水分解物において著しく悪くなり品質上好ましくない。

次に、前記の加水分解反応によって得られた反応混合液は、これを80～100℃に10分程度加熱するかあるいは反応混合液に有機酸又は無機酸を加

えてpHを4.0以下に下げ、45～60℃で30分間攪拌してプロテアーゼを完全に失活させた後、遠心分離又は濾過によって不溶性区分を除去し、魚類蛋白加水分解物を清澄な溶液として得る。また、反応混合液の処理においては、プロテアーゼの失活前に遠心分離あるいは濾過により清澄部分を得て、混入してくるプロテアーゼを限外濾過膜を用いて分離除去する方法も可能であり、この場合、回収したプロテアーゼは新たな加水分解に使用することもできる。

かくして得た加水分解液は引き続き公知の技術を用いて仕上げ、すなわち精製、濃縮、脱塩、殺菌、乾燥して目的とする加水分解物を得る。

すなわち、加水分解液の処理において、精製工程としては、活性炭、シリカゲル、活性白土等の吸着剤処理により脱臭、脱色を行う方法を用いることができ、濃縮工程としては、主に逆浸透、減圧蒸留、薄膜蒸留等の方法を、脱塩工程としては、透析、電気透析、逆浸透等の方法を、殺菌工程としては、低温殺菌、加熱殺菌、濾過滅菌等の方法

を、更に乾燥工程としては、噴霧乾燥、凍結乾燥等の方法を用いて、目的とする加水分解物を得ることができる。更に、殺菌以外のこれらの工程は、製品の用途によってはすべてあるいはその一部を省略することが可能であり、省略しても品質上はなんら問題のない加水分解物を得られる。本発明で得られる仕上げ工程前の加水分解液のpHは、通常、pH3.0～9.0の範囲であるが、このpHは製品の用途に応じてpH3.0～9.0の任意の値に変更でき、かつpHの変更は仕上げ工程の前又は途中で随時実施できる。

前記のようにして得られた本発明の魚類蛋白加水分解物は、次のような性状を有する。

- (1) 分子量5000以上のペプチド含量が15重量%以下、好ましくは10重量%以下である。
- (2) 分子量500以下のペプチド含量が40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。
- (3) 遊離アミノ酸量が10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。
- (4) アミノ酸スコアが70以上、好ましくは80以

蛋白質であることを意味するが、実用上は70以上、好ましくは80以上あれば栄養価の点で、良好な蛋白質であると通常判断される。ちなみに、現在、食品素材として広く利用されている大豆蛋白等の植物性蛋白のアミノ酸スコアが60～70とやや低いことと比較すると本魚類蛋白加水分解物は栄養面でも優れた蛋白素材といえる。

〔効 果〕

本発明の魚類蛋白加水分解物は、アミノ酸スコアが良好でかつ魚臭が少なく、かつ苦味、旨味等の不快味の少ないものであり、溶液状、粉末状等の種々の形態において、食品用の蛋白素材として有利に利用される。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下において示す%は特記しない限り重量基準であり、また加水分解物の評価方法は次の通りである。

(1) 加水分解物の回収率

$$\frac{\text{得られた加水分解物中の窒素量}}{\text{原料中の窒素量}} \times 100 \quad (\%)$$

上である。

なお、本明細書でいうアミノ酸スコアは、加水分解物中のアミノ酸組成により、FAO/WHO(1973)の基準値をもとに算出し、第1制限アミノ酸であるトリプトファンの値をもってアミノ酸スコアとした。この場合、FAO/WHO(1973)の基準値を次に示す。

必須アミノ酸	FAO/WHO(1973)基準パターン
イソロイシン	40
ロイシン	70
リジン	55
メチオニン+システイン	35
フェニルアラニン+チロシン	60
スレオニン	40
トリプトファン	10
バリン	50

(単位: 蛋白質1g当りのmg数)

また、アミノ酸スコアは、

$$\frac{\text{試料蛋白質の第1制限アミノ酸含量(mg/蛋白質1g)}}{\text{FAO/WHO(1973)パターンの同アミノ酸含量(mg/蛋白質1g)}} \times 100$$

で表わされ、蛋白質の栄養学的な価値を判断するために通常よく使用されている評価基準である。この値が100に近いほど栄養価の良好な理想的な

窒素の分析はマイクロケルダール法によった。

(2) アミノ酸組成

トリプトファン及びシステイン以外は試料を6N-塩酸にて110℃、24時間加水分解後、アミノ酸自動分析法により測定した。トリプトファンは水酸化バリウムにより110℃、12時間加水分解後高速液体クロマトグラフ法にて、またシステインは過ギ酸酸化法にて測定した。

(3) 遊離アミノ酸の定量

加水分解物を前処理せずにそのまま前記(2)項で述べたアミノ酸組成の分析法に準じて測定し、個々のアミノ酸量の総和をもって遊離アミノ酸量とした。

(4) ペプチドの分画定量

セファデックス G25を用い、あらかじめ分子量既知の標準ペプチドのゲルクロマトグラフィーに基づいた溶出位置と分子量の関係から、分子量5000及び500の溶出位置を求めた。

ついで、同じ条件下で、加水分解物をゲルクロマトグラフィーにかけ、分子量5000以上の区分及

び500以下の区分を集めた。更に、ケルダール分解法により各区分の窒素量を測定し、試料全体の窒素量で除して、分子量5000以上及び500以下のペプチド量を計算した。

なお、低分子ペプチドやアミノ酸によっては、若干の溶出位置のずれがあるが、ここでは上述の方法をもって、分子量5000以上及び500以下のペプチド量とした。

実施例 1

イワシフィッシュミールの8%懸濁液を酸性、中性及びアルカリ性プロテアーゼを用い、プロテアーゼ添加量(対蛋白質)10%、反応時間6時間の条件下で加水分解処理した。その結果を表-1に示す。

なお、以下に示すプロテアーゼの製造原料は次の通りである。

(1) 酸性プロテアーゼ

ペプシン(東京化成工業社製)：

豚胃液

ニューラーゼ(天野製薬社製)：

リゾプス属菌

モルシン(盛達製薬社製)：

アスペルギルス サイトイ
(Aspergillus Saitoi)

(2) 中性プロテアーゼ

ニュートラーゼ(ノボ社製)：

バチルス スブチリス
(Bacillus Subtilis)

パバイン(メルク社製)：

パバイヤ

パンクレアチン(天野製薬社製)：

豚すい臓

(3) アルカリ性プロテアーゼ

アルカラーゼ(ノボ社製)：

バチルス リヘニホルミス
(Bacillus licheniformis)

プロレザー(天野製薬社製)：

バチルス スブチリス
(Bacillus Subtilis)

アクチナーゼ(科研製薬社製)：

ストプトマイセス グリセウス
(Streptomyces griseus)

また、表-1及び以下において示す色調、苦味、旨味の評価は、蛋白濃度5%の加水分解液を用い、専門家6名により評価した。

評価基準は次の通りである。

+.....悪い(食品素材としては不適)

±.....やや悪い(食品素材としては使用可能)

-.....良好(食品素材として非常に良好)

表-1

実験 番号	プロテアーゼの種類	処理 pH	回収率 (%)	アミノ酸 スコア	色 調	苦 味	旨 味
1	酸 ペプシン	3.0	39.3	54	-	+	+
2	ニューラーゼ	3.0	25.6	52	+	-	+
3	性 モルシン	3.0	23.2	50	-	+	+
4	中 ニュートラーゼ	7.0	27.8	51	+	-	-
5	パバイン	7.0	30.5	47	+	-	-
6	性 パンクレアチン	7.0	35.3	54	+	-	-
7	アルカリ性 アルカラーゼ	8.0	77.5	88	-	-	-
8	プロレザー	8.0	73.2	91	-	-	-
9	アクチナーゼ	8.0	78.1	85	-	-	-

表-1からも明らかなように、魚類蛋白を酸性プロテアーゼで加水分解すると、加水分解物の回収率は低く、アミノ酸スコアも悪く、苦味、旨味等の不快味も認められる。また、中性プロテアーゼでは、不快味はないが、加水分解物の回収率は

明らかに低く、アミノ酸スコアも劣る。

一方、アルカリ性プロテアーゼで加水分解すると加水分解物の回収率は向上し、アミノ酸スコアも良好で、苦味、旨味等の不快味も少ない。

従って、魚類蛋白をプロテアーゼで加水分解する場合には、アルカリ性プロテアーゼが、回収率、アミノ酸スコア、苦味、旨味ともに良好な結果を与え、顕著な効果を示すことがわかる。

実施例 2

実施例1において、アルカリ性プロテアーゼ(アルカラーゼ)を用い、プロテアーゼ添加量(対蛋白質)及び反応時間を種々変化させ、加水分解度(DH)を種々変化させた以外は同様にして実験を行った。その結果を表-2に示す。

表-2

実験 番号	反 応 条 件		回 収 率 (%)	アミノ 酸スコ ア	ペプチド(%)		遊離アミ ノ酸量 (%)	色 調	苦 味	旨 味
	DH (%)	プロテアーゼ 濃度(%)			分子 量 5000 以上	分子 量 500 以下				
1	10	2	40.1	51	15.6	16.3	2.1	+	-	+
2	15	2	57.8	83	9.8	20.6	2.6	+	-	+
3	20	8	65.4	88	8.0	23.8	3.8	-	-	-
4	25	5	70.5	93	6.6	27.3	4.5	-	-	-
5	30	8	76.3	101	5.3	40.5	10.6	-	-	+

次に、アルカラーゼ1.6gを加え、55℃でDHが15%になるまで、pHがたえず8.0になるように4N-NaOHを加えながら加水分解(4N-NaOH 使用量20ml、反応時間約6時間)後、4N-HClを75g加え、pHを4.0に調整し、55℃で30分間攪拌してアルカラーゼを失活させた。

次に、反応液を、遠心加速度3000×gで15分間遠心分離し、920gの透明な上澄(Ⅰ)を得た。遠心分離後の残渣に水900gを加え、十分に攪拌混合し再度遠心分離して上澄(Ⅱ)930gを得て先の上澄(Ⅰ)と合わせ、1850gの透明な加水分解液を得た。

この加水分解液に、30%-NaOH1.3gを加え、pHを7.0に調整し、生じる沈殿を濾別後、濾液に活性炭1.0gを加え、50℃ 30分間攪拌して脱臭、脱色し、活性炭を除いてイワシ蛋白加水分解液1750gを得た。

この溶液を100℃にて5分間加熱殺菌し、ついでラボ用スプレードライ装置にて噴霧乾燥し、白色微粉末66.5gを得た。

表-2からも明らかなように、DHが15%未満では加水分解物の回収率が低くトリプトファンが第1制限アミノ酸となつて、アミノ酸スコアも低く、経済性、栄養面から好ましくないことがわかる。一方、DHが25%を超えると、苦味に大きく影響する分子量500以下のペプチドが40%以上となり、また旨味をもった遊離アミノ酸も10%以上となつて、苦味、旨味の点で好ましくないことがわかる。

従つて、DHが15%以上25%以下の範囲であれば、回収率、アミノ酸スコアが良好で、かつ苦味、旨味も少ない魚臭の少ない色調も良好な加水分解物が得られる。

実施例3

イワシフィッシュミール(細断したイワシを蒸煮、圧搾、乾燥、粉碎したもの)をヘキサンにより脱脂後、乾燥し、これを蛋白源とした。

まず、上記蛋白源102g(蛋白含有量78.6%、蛋白は80g含有)に水895gを加え、攪拌しながら全系を55℃に加熱し、4N-NaOH 3.6mlを加えてpHを8.0に調整した。

得られた加水分解物は魚臭の少ない、かつ苦味、旨味等の不快味の少ないものであり、蛋白含有率は71.0%、回収率は59.0%、分子量5000以上のペプチド量は9.3%、分子量500以下のペプチド量は20.6%、遊離アミノ酸量は2.8%、アミノ酸スコアは82であった。

次いでこの粉末10gに砂糖15g、クエン酸3g、クエン酸ナトリウム0.5g、ビタミンC0.5g及び粉末フルーツエッセンス、着色料を微量加えて十分に混合し、フルーツタイプの粉末飲料製品とした。この製品を約10倍量の水に溶解すると酸性(pH3.5)で透明なしかも美味かつ栄養豊富な飲料が得られた。

実施例4

実施例3で使用したイワシフィッシュミールを5倍量の水で2回洗浄(20~25℃、30分間攪拌)し、乾燥したものを蛋白源とした。

まず、上記蛋白源20.5kg(蛋白含有量78.1%、蛋白は16kg含有)に水180kgを加え、攪拌しながら全系を60℃に加熱し、4N-NaOH 1.2を加えてpHを

8.0に調整した。

次に、アルカラーゼを1.3kg加え、60℃でDHが20%になるまで、pHがたえず8.0になるように4N-NaOHを加えながら加水分解(4N-NaOH使用量5.2g 反応時間約5時間)後、4N-HClを12.5kg加え、pHを4.0に調整し、55℃で30分間攪拌してアルカラーゼを失活させた。

次に、反応液をデカンター型遠心分離機にて処理し、粒径の大きな骨、うろこなどをまず除き、更にソリッド-エゼクト型遠心分離機にて粒径の小さな不溶性蛋白を除き、清澄な液165kgを得た。ソリッド-エゼクト型遠心分離機より排出されたケーキに水150kgを加え、攪拌混合後、再び同遠心分離機にて処理し、先の遠心分離液と合わせ、合計310kgの加水分解液を得た。

この加水分解液に活性炭150gを加え、60℃にて30分間攪拌後、フィルタープレスにて活性炭を除き、更に得られた濾液に30%-NaOHを200g加え、pH7.0に合わせ、生じる沈殿をフィルタープレスにて除去し、透明なイワシ加水分解液290kg

圧搾、乾燥粉碎したもの)をヘキサンにより脱脂後、乾燥し、これを蛋白源とした。

まず、上記蛋白源176g(蛋白含有量68.6%、蛋白は120g含有)に水570gを加え、攪拌しながら、全系を40℃に加熱し4N-NaOH 6mLを加えてpHを8.5に調整した。

次に、アクチナーゼ4.8gを加え、40℃でDHが25%になるまで、pHがたえず8.5になるように4N-NaOHを加えながら加水分解(4N-NaOH使用量50mL、反応時間約12時間)後、全系を90℃に加熱し、10分間放置しアクチナーゼを失活させた。

更に、全系を50℃に急冷し、4N-HCl 24gを加えてpHを7.0に調整した後、全系を濾過し、ケーキを水洗して濾液1670gを得た。

この加水分解液にシリカゲルを50g加え、30分間、50℃にて攪拌後、濾過し透明なタラ加水分解液1600gを得た。

この溶液を100℃で5分間加熱殺菌し、更に、ラボ用減圧濃縮機(40~50℃、1~2mmHg)にて650gにまで濃縮し、凍結乾燥して白色粉末のタラ蛋白

を得た。

次に、この溶液を逆浸透機(温度20℃、圧力30kg/cm²)を用いて30kgまで脱塩濃縮し、濃縮液を100℃にて5分間加熱殺菌し、ついでスプレードライ装置(入口温度250~260℃、出口温度150~160℃)にて噴霧乾燥し、淡黄褐色の微粉末11.5kgを得た。得られた加水分解物の蛋白含有率は91.3%、回収率は65.6%、分子量5000以上のペプチド量は7.9%、分子量500以下のペプチド量は24.0%、遊離アミノ酸量は3.6%アミノ酸スコアは91で、不快味の少ない、かつ魚臭の少ないものであった。

次いでこの粉末10gに砂糖65g、ハチミツ15g、レモン果汁13g、ゼラチン12g、クエン酸2g、ビタミンC0.5g及びレモンエッセンス、着色料を微量加えて十分に混合し、熱水250mLを加えて溶解後、更に冷水100mLを加え、1時間5℃にて冷却することにより、透明で型くずれせず味も良好なゼリーが得られた。

実施例5

タラフィッシュミール(細断したタラを蒸煮、

加水分解物107gを得た。

得られた加水分解物は魚臭が少なく、かつ不快味の少ないものであり、その蛋白含有率は79.7%、回収率は71.2%、分子量5000以上のペプチド量は6.4%、分子量500以下のペプチド量は27.0%、遊離アミノ酸量は4.3%、アミノ酸スコアは97であった。

次いで、この粉末5gに小麦粉60g、水10g、食用油5g、砂糖13g、食塩0.5g、重曹0.4g、炭酸アンモニウム0.4g及び着香料を微量加えて十分に攪拌混合してペースト状にし180℃、20分加熱することにより、舌ざわりが良くかつ美味なクッキーを得た。

実施例6

生イワシから骨、ウロコを取り除いた魚肉を採取し、細かく切断したのち、水洗し、更に蒸煮、圧搾、乾燥、脱脂後乾燥し、これを蛋白源とした。

まず、上記蛋白源1167g(蛋白含有量85.7%、蛋白は1000g含有)に、水3830gを加え、攪拌しながら、全系を65℃に加熱し、4N-NaOH 40mLを

加えてpHを7.5に調整した。

次にプロレザ-1gを加え、65℃でDHが18%になるまで、pHがたえず7.5になるように4N-NaOHを加えながら加水分解(4N-NaOH使用量300ml、反応時間約24時間)後、30%クエン酸1500gを加え、pHを4.0に調整し、10℃で30分間攪拌してプロレザ-を失活させた。

次に反応液をバスケット型遠心濾過機にて処理し、5100gの濾液を得た。更に、バスケット内に残ったケーキに水1.5kgを徐々に注入しながら、遠心濾過を続け、最終的に6.5kgの濾液を得た。

この濾液に、活性炭10gを加え、15分間60℃にて攪拌後、濾過し、透明なイワシ加水分解液6.4kgを得た。

この溶液を80℃にて30分間加熱殺菌し、次いでpH4.0のままスプレードライ装置にて噴霧乾燥し、白色の微粉末778gを得た。

得られた加水分解物の蛋白含有率は83.2%、回収率は64.7%、分子量5000以上のペプチド量は8.5%、分子量500以下のペプチド量は23.5%、遊離アミ

ノ酸量は3.0%、アミノ酸スコアは86であり、魚臭の少ない不快味の少ない加水分解物であった。

次いでこの粉末20gに甘味料(アスパルテーム：味の素社製)0.3g、クエン酸ナトリウム0.2g、ビタミンC0.2g及び天然果汁、天然着色料を微量加えて十分に混合し、フルーツタイプの粉末飲料製品とした。この製品を約15倍量の水に溶解すると酸性(pH4.0)で透明なしかも味の優れた飲料が得られた。

実施例7

タラすり身をそのまま蛋白源とし、これを44g(蛋白含有率80.9%、蛋白は40g含有)に水750gを加え、攪拌しながら全系を50℃に加熱し、4N-NaOH 1.5mlを加え、pHを8.0に調整した。

パチルス属菌起源のアルカリ性プロテアーゼであるピオブラーゼSP10(ナガセ生化学工業製、商品名)0.2gを加え、50℃でDHが23%になるまで、pHがたえず8.0になるようにスタートしながら加水分解(4N-NaOH所要量13ml、反応時間2時間)後、

25%リンゴ酸65gを加え、pHを4.0に調整し、50℃で15分間攪拌してピオブラーゼを失活させた。

反応液を300×gの遠心加速度で10分間遠心分離し、900gの透明な上澄を得た。更に、遠心分離後の残渣に水400gを加え、十分に攪拌混合し、再度遠心分離し、先きの上澄と合わせて1280gの透明な加水分解液を得た。

この溶液に、活性白土51gを加え、50℃で1時間攪拌して脱臭、脱色し、吸着剤を濾別後、更にメンブランフィルター(東洋濾紙製、TM-4、孔径サイズ0.2μm)を用いて濾過除菌し、透明なタラ加水分解液1150gを得た。得られた加水分解液は魚臭の少ない、かつ苦味、旨味等の不快味の少ないものであり、その蛋白含有率は2.4%、回収率は69.0%であった。この加水分解液の一部を凍結乾燥し、その性状を調べたところ、蛋白含有率71.4%、分子量5000以上のペプチド量は6.7%、分子量500以下のペプチド量は25.4%、遊離アミノ酸量は4.1%、アミノ酸スコアは96であった。

次いで、この加水分解液1lに砂糖35g、蜂蜜

15g、リンゴ酸ソーダ0.5g、ビタミンC0.5g及びコーラエッセンスと着色料を微量加えて十分に攪拌したのち、105℃で3秒間殺菌を行ない、更に炭酸ガスを飽充することにより、コーラタイプの味の優れた飲料が得られた。

特許出願人 株式会社 ライオン
代理人 弁理士 池浦敏明

昭和59年9月20日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第148789号

2. 発明の名称

魚類蛋白加水分解物及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都墨田区本所一丁目3番7号

氏名 (676) ライオン株式会社

代表者 小林 敦

4. 代理人 〒151

住所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西脇ビル113号

氏名 (7450) 弁理士 池浦 敏明

電話 (370) 2533 番

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

特許

7. 補正の対象

明細書の発明の範囲を説明の欄

出願第ニ

8. 補正の内容

本願明細書中において、次の通り補正を行います。

(1) 第3頁第10行の「『東海水研報』43 87」を、「『東海水研報』43, 87」に訂正します。

(2) 第3頁第13行の「互に」を、「逆に」に訂正します。

(3) 第6頁第8行の「がきる。」を、「ができる。」に訂正します。

(4) 第7頁下から第2行の「アルカリプロテアーゼ」を、「アルカリ性プロテアーゼ」に訂正します。

(5) 第8頁第4行の「限りではなく、」を、「限りではなく、」に訂正します。

(6) 第8頁第15行の「作用させて行う加水分解度」を、「作用させて加水分解を実施する際の加水分解度」に訂正します。

(7) 第9頁第5行の「加水解物」を、「加水分解物」に訂正します。

(8) 第13頁第11行の「粉末状」を、「粉末状」に訂正します。

(9) 第15頁第1行～第2行の「ケルダール分解法」を、「ミクロケルダール法」に訂正します。

(10) 第16頁第3行の「(Aspergillus Saitoi)」を、「(Aspergillus saitoi)」に訂正します。

(11) 第16頁第6行の「バチルス スブチリス」を、「バチルス ズブチリス」に訂正します。

(12) 第16頁第7行の「(Bacillus Subtilis)」を、「(Bacillus subtilis)」に訂正します。

(13) 第16頁第17行の「バチルス スブチリス」を、「バチルス ズブチリス」に訂正します。

(14) 第16頁第18行の「(Bacillus Subtilis)」を、「(Bacillus subtilis)」に訂正します。

(15) 第16頁第20行の「ストプトマイセス グリセウス」を、「ストレプトマイセス グリセウス」に訂正します。

(16) 第21頁第4行の「4n-HC A」を、「4N-HC A」に訂正します。

(17) 第24頁第10行の「3.6%アミノ酸スコア」を、「3.6%,アミノ酸スコア」に訂正します。

(18) 第27頁第6行の「10° C」を、「60° C」に訂正します。

(19) 第28頁下から第2行の「スタートしながら」を、「4N-NaOHを加えながら」に訂正します。

(20) 第29頁第2行の「15分間」を、「30分間」に訂正します。

(21) 第29頁第3行の「 $300 \times g$ 」を、「 $3000 \times g$ 」に訂正します。

(22) 第29頁最下行の「蜂歯」を、「蜂蜜」に訂正します。